



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 C08L 27/12, 51/06, C09K 3/10, H01L 21/205, G03F 7/032, H01L 21/30, 21/304</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO00/04091</p> <p>(43) 国際公開日 2000年1月27日 (27.01.00)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99.03792</p> <p>(22) 国際出願日 1999年7月14日 (14.07.99)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平10/204055 1998年7月17日 (17.07.98) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP] 〒530-8323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および</p> <p>(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ) 田中宏幸 (TANAKA, Hiroyuki) [JP/JP] 入江貞成 (IRIE, Sadashige) [JP/JP] 野口 剛 (NOGUCHI, Tsuyoshi) [JP/JP] 岸根 充 (KISHINE, Mitsuru) [JP/JP] 〒566-8585 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka, (JP)</p>		<p>(74) 代理人 朝日奈宗太, 外 (ASAHI, Sohta et al.) 〒540-0012 大阪府大阪市中央区谷町二丁目2番22号 NSビル Osaka, (JP)</p> <p>(81) 指定国 JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54) Title: FLUORORUBBER COMPOSITION</p> <p>(54) 発明の名称 フッ素ゴム組成物</p> <p>(57) Abstract A fluororubber composition comprising (a-1) a nonperfluorinated fluororubber and (b-1) a multi-segment fluoropolymer which comprises at least one elastomeric fluoropolymer segment and at least one nonelastomeric fluoropolymer segment and in which at least 90 mol % of the structural units constituting each segment are accounted for by perhaloolefin units. The composition is usable as a clean sealing material for semiconductor production apparatuses, without containing a filler.</p>		

(57)要約

( a - 1 ) 非 パーフルオロフッ素ゴムと ( b - 1 ) エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントと非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントからなり、エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントおよび非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントの構成単位の 90 モル % 以上がそれぞれパーハロオレフィンである含フッ素多元セグメント化ポリマーとを含むフッ素ゴム組成物であって、充填材を使用せずに、クリーンな半導体製造装置用シール材を提供し得るフッ素ゴム組成物を得る。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SK	スロヴァキア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BE	ベルギー	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MA	モロッコ	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MC	モナコ	TD	チャド
BJ	ベナン	GN	ギニア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BR	ブラジル	GW	ギニア・ビサウ	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	HR	クロアチア			TR	トルコ
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CH	スイス	IE	アイルランド	MR	モリタニア	UG	ウガンダ
CI	コートジボアール	IL	イスラエル	MW	マラウイ	US	米国
CM	カメルーン	IN	インド	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	YU	ユーゴスラビア
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノルウェー	ZA	南アフリカ共和国
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CZ	チェコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KR	韓国	RO	ルーマニア		

## 明 細 書

### フッ素ゴム組成物

#### 技術分野

本発明は、フッ素ゴム組成物および該組成物からなる成形品、具体的には半導体製造装置用シール材に関する。

#### 背景技術

従来から、フッ素ゴムを含む組成物を成形してシール材などを製造する場合、強度を付与して形状を保持させるために、カーボンブラック、シリカ、金属酸化物、フッ素樹脂微粉末などの充填材を添加することが行なわれていた。

しかし、近年の高性能デバイスの発展にともない、特に半導体装置用に用いられるシール材に高度のクリーン化が要請されるようになり、かかる充填材の添加がクリーン化を妨げるという問題が生じてきた。

そこで、本発明者らは、充填材を使用せず、フッ素ゴムに熱可塑性フッ素ゴムを混合することにより強度を付与し、クリーン化の要請に応じた半導体製造装置用シール材に好適なフッ素ゴム組成物を得ることができることを見出した。

本発明の目的は、充填材を使用せずに、クリーンな半導体製造装置用シール材を提供し得るフッ素ゴム組成物を得ることにある。

#### 発明の開示

本発明は、(a-1) 非パーフルオロフッ素ゴムと (b-1) エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントと非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントからなり、エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントおよび非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントの構成単位の90モル%以上がそれぞれパーハロオレフィンである含フッ素多元セグメント化ポリマーとを含むフッ素ゴム組成物に関する。

また、本発明は、(a-1) 非パーフルオロフッ素ゴムと

(b-2) エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントと非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントからなり、エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントの構成単位の90モル%以上がパーハロオレフィンであり、かつ非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントが構成単位として90モル%未満のパーハロオレフィンを含む含フッ素多元セグメント化ポリマーとを含むフッ素ゴム組成物にも関する。

これらの場合、非パーフルオロフッ素ゴム(a-1)が、ビニリデンフルオリド系フッ素ゴム、テトラフルオロエチレン/プロピレン系フッ素ゴム、フルオロシリコーン系フッ素ゴム、またはフルオロホスファゼン系フッ素ゴムであるのが好ましい。

また、本発明は、(a-2) パーフルオロフッ素ゴムと

(b-3) エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントと非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントからなり、エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメント

が構成単位として 90 モル % 未満のパーハロオレフィンを含み、かつ非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントの構成単位の 90 モル % 以上がパーハロオレフィンであるかまたは構成単位として 90 モル % 未満のパーハロオレフィンを含む含フッ素多元セグメント化ポリマーとを含むフッ素ゴム組成物に関する。

さらに、本発明は、(a-2) パーフフルオロフッ素ゴムと

(b-1) エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントと非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントからなり、エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントおよび非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントの構成単位の 90 モル % 以上がそれぞれパーハロオレフィンである含フッ素多元セグメント化ポリマーとを含むフッ素ゴム組成物にも関する。

さらにまた、本発明は、(a-2) パーフフルオロフッ素ゴムと

(b-2) エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントと非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントからなり、エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントの構成単位の 90 モル % 以上がパーハロオレフィンであり、非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントが構成単位として 90 モル % 未満のパーハロオレフィンを含む含フッ素多元セグメント化ポリマーとを含むフッ素ゴム組成物に関する。

これらの場合、パーフルオロフッ素ゴム(a-2)が、テトラフルオロエチレン 45 ~ 90 モル %、パーフルオロアルキルビニルエーテル 10 ~ 50 モル % および架橋

部位を与える単量体 0 ～ 5 モル % を含む含フッ素弾性共重合体であるのが好ましい。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明のフッ素ゴム組成物は、(a)フッ素ゴムに(b)熱可塑性フッ素ゴムを配合することにより、充填材を用いずに強度を付与し、形状保持性を向上させたことに最大の特徴を有する。

本発明において用いることのできるフッ素ゴム(a)としては、(a-1)非パーフルオロフッ素ゴムと(a-2)パーフルオロフッ素ゴムとがあげられる。

また、本発明において用いることのできる熱可塑性フッ素ゴム(b)としては、(b-1)エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントと非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントからなり、エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントおよび非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントの構成単位の 90 モル % 以上がそれぞれパーハロオレフィンである含フッ素多元セグメント化ポリマー、

(b-2)エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントと非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントからなり、エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントの構成単位の 90 モル % 以上がパーハロオレフィンであり、かつ非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントが構成単位として 90 モル % 未満のパーハロオレフィンを含む含フッ素多元セグメント化ポリマー、および

(b-3)エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントと非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントか

らなり、エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントが構成単位として90モル%未満のパーハロオレフィンを含み、かつ非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントの構成単位の90モル%以上がパーハロオレフィンであるかまたは構成単位として90モル%未満のパーハロオレフィンを含む含フッ素多元セグメント化ポリマーがあげられる。

まず、本発明の第1のフッ素ゴム組成物について説明する。本発明の第1のフッ素ゴム組成物は、非パーフルオロフッ素ゴム(a-1)とエラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントと非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントからなり、エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントおよび非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントの構成単位の90モル%以上がそれぞれパーハロオレフィンである含フッ素多元セグメント化ポリマー(b-1)とからなる。

ここで、非パーフルオロフッ素ゴム(a-1)としては、ビニリデンフルオライド(VdF)系フッ素ゴム、テトラフルオロエチレン(TFE)／プロピレン系フッ素ゴム、テトラフルオロエチレン(TFE)／プロピレン／ビニリデンフルオライド(VdF)系フッ素ゴム、エチレン／ヘキサフルオロエチレン(HFP)系フッ素ゴム、エチレン／ヘキサフルオロエチレン(HFP)／ビニリデンフルオライド(VdF)系フッ素ゴム、エチレン／ヘキサフルオロプロピレン(HFP)／テトラフルオロエチレン(TFE)系フッ素ゴム、フルオロシリコン系フッ素ゴム、またはフルオロホスファゼン系フッ素ゴムなどがあげられ、これらをそれぞれ単独で、ま

たは本発明の効果を損なわない範囲で任意に組合わせて用いることができる。

ビニリデンフルオライド系フッ素ゴムとは、ビニリデンフルオライド 45 ～ 85 モル % とビニリデンフルオライドと共重合可能な少なくとも 1 種の他の単量体 55 ～ 15 モル % とからなる含フッ素弾性状共重合体をいう。

好ましくは、ビニリデンフルオライド 50 ～ 80 モル % とビニリデンフルオライドと共重合可能な少なくとも 1 種の他の単量体 50 ～ 20 モル % とからなる含フッ素弾性状共重合体をいう。

また、ビニリデンフルオライドと共重合可能な少なくとも 1 種の他の単量体としては、たとえばテトラフルオロエチレン (TFE)、クロロトリフルオロエチレン (CTFE)、トリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン (HFP)、トリフルオロプロピレン、テトラフルオロプロピレン、ペンタフルオロプロピレン、トリフルオロブテン、テトラフルオロイソブテン、パーフルオロ (アルキルビニルエーテル) (PAVE)、フッ化ビニルなどの含フッ素単量体、エチレン、プロピレン、アルキルビニルエーテルなどの非フッ素単量体があげられ、これらをそれぞれ単独で、または、任意に組合わせて用いることができる。これらのなかでも、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロ (アルキルビニルエーテル) を用いるのが好ましい。具体的には、VdF-HFP系エラストマー、VdF-HFP-TFE系エラストマー、VdF-CTFE系エラストマー、VdF-CTFE-TFE系エラストマーなどがある。



ビニリデンフルオライド系フッ素ゴムは、常法により得ることができる。

テトラフルオロエチレン／プロピレン系フッ素ゴムとは、テトラフルオロエチレン 45～70モル％、プロピレン 55～30モル％および架橋部位を与える単量体 0～5モル％からなる含フッ素弾性状共重合体をいう。

架橋部位を与える単量体としては、たとえば特公平 5-63482号公報、特開平 7-316234号公報に記載されているようなパーフルオロ（6，6-ジヒドロ-6-ヨード-3-オキサー-1-ヘキセン）やパーフルオロ（5-ヨード-3-オキサー-1-ペンテン）などのヨウ素含有単量体、特開平 4-505341号公報に記載されている臭素含有単量体、特開平 4-505345号公報、特開平 5-500070号公報に記載されているようなニトリル基含有単量体などがあげられる。

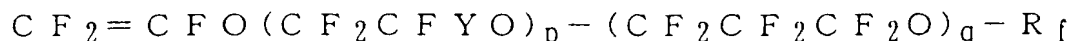
テトラフルオロエチレン／プロピレン系フッ素ゴムもまた、常法により得ることができる。

これらの非パーフルオロフッ素ゴム（a-1）は、常法により製造することができる。かかる非パーフルオロフッ素ゴム（a-1）のうち市販のものとしては、たとえば、ダイキン工業（株）製のダイエル G-800系、G-900系などがあげられる。

つぎに、熱可塑性フッ素ゴムであるエラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントと非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントからなり、エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントおよび非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントの構成単位の 90モル％以上がそれぞれパーハロオレフィンである含フッ素多元セグ

メント化ポリマー（b-1）について説明する。

まず、エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントについて説明する。エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントは重合体に柔軟性を付与し、ガラス転移点が25℃以下、好ましくは0℃以下である。その構成単位の90モル%以上を構成するパーハロオレフィンとしては、たとえばテトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、一般式(2):

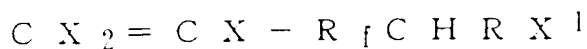


(式中、YはFまたはCF<sub>3</sub>、R<sub>f</sub>は炭素数1～5のパーフルオロアルキル基、pは0～5の整数、qは0～5の整数)で表されるフルオロビニルエーテルなどがあげられる。

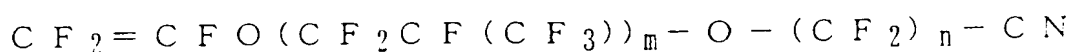
エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントを構成するパーハロオレフィン以外の構成単位としては、たとえばビニリデンフルオリド、トリフルオロエチレン、トリフルオロプロピレン、テトラフルオロプロピレン、ペンタフルオロプロピレン、トリフルオロブテン、テトラフルオロイソブテン、フッ化ビニルなどの含フッ素単量体、エチレン、プロピレン、アルキルビニルエーテルなどの非フッ素単量体などであればよい。

エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントの好ましい例としては、テトラフルオロエチレン50～85モル%、パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)50～15モル%および架橋部位を与える単量体0～5モル%からなる弾性ポリマー鎖があげられる。

ここで、架橋部位を与える単量体としては、たとえばビニリデンフルオリド、一般式(3):



(式中、XはH、FまたはCH<sub>3</sub>、R<sub>f</sub>はフルオロアルキレン基、パーフルオロアルキレン基、フルオロポリオキシアルキレン基またはパーフルオロポリオキシアルキレン基、RはHまたはCH<sub>3</sub>、X<sup>1</sup>はヨウ素または臭素)で表されるヨウ素または臭素含有単量体、一般式(4)：



(式中、mは0～5の整数、nは1～3の整数)で表されるような種々のニトリル基含有単量体などがあげられる。

つぎに、非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントについて説明する。非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントの構成単位の90モル%以上を構成するパーハロオレフィンとしては、たとえばテトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)、ヘキサフルオロプロピレン、一般式(5)：



(式中、pは1～10の整数、XはFまたはCl)で表される化合物、パーフルオロ-2-ブテンなどのパーハロオレフィンなどがあげられる。

非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントを構成するパーハロオレフィン以外の構成単位としては、たとえばビニリデンフルオリド、トリフルオロエチレン、トリフルオロプロピレン、テトラフルオロプロピレン、ペンタフルオロプロピレン、トリフルオロブテン、テトラフルオロイソブテン、フッ化ビニルなどの含フッ素単量体、エチレン、プロピレン、アルキルビニルエーテル

などの非フッ素単量体などであればよい。

非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントの好ましい例としては、テトラフルオロエチレン 85 ～ 100 モル % および一般式 (6) :



(式中、 $\text{R}_f$  は  $\text{R}_f^1$  または  $-\text{O}-\text{R}_f^1$  であり、 $\text{R}_f^1$  は炭素数 1 ～ 5 のパーフルオロアルキル基) 0 ～ 15 モル % からなる非弾性ポリマー鎖があげられる。

また、得られる熱可塑性フッ素ゴム (含フッ素多元セグメント化ポリマー) の耐熱性という点から、非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントの結晶融点は、150℃以上、さらに200～360℃であるのが好ましい。

つまり、本発明の含フッ素多元セグメント化ポリマーは1分子中にエラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントと非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントがブロックやグラフトの形態で結合した含フッ素多元セグメント化ポリマーであることが重要である。

そこで、含フッ素多元セグメント化ポリマー (b-1) の製造方法としては、エラストマー性セグメントと非エラストマー性セグメントとをブロックやグラフトなどの形態でつなぎ、含フッ素多元セグメント化ポリマーとすべく、公知の種々の方法が採用できるが、なかでも特公昭58-4728号公報などに示されたブロック型の含フッ素多元セグメント化ポリマーの製法や、特開昭62-34324号公報に示されたグラフト型の含フッ素多元セグメント化ポリマーの製法などが好ましく採用できる。

とりわけ、セグメント化率（ブロック化率）も高く、均質で規則的なセグメント化ポリマーがえられることから、特公昭58-4728号公報、高分子論文集（Vol. 49、No. 10、1992）記載のいわゆるヨウ素移動重合法で合成されたブロック型の含フッ素多元セグメント化ポリマーが好ましい。

一方、エラストマー性含フッ素重合体と非エラストマー性含フッ素重合体との単なる混合物を用いたものは、混合するそれぞれの重合体の種類、混合性、相溶性などによって異なるが、一般的に機械的特性（特に高温時）が不十分となったり、耐摩耗性が低下したり、柔軟性が低下したり、耐久性が低下したりする。

これに対し、本発明のようにエラストマー性セグメントと非エラストマー性セグメントをブロックやグラフトなどで結合させ、多元セグメント化ポリマーとすることによって、上記のエラストマー性含フッ素重合体と非エラストマー性含フッ素重合体とを単に混合したものなどに比べて、耐熱性、機械的特性（特に高温時）などが向上する。

エラストマー性セグメントはフッ素ゴムの製造法として公知のヨウ素移動重合法で製造できる（特公昭58-4728号公報、特開昭62-12734号公報）。

たとえば実質的に無酸素下で、水媒体中で、ヨウ素化合物、好ましくはジヨウ素化合物の存在下に、前記パーハロオレフィンと、要すれば硬化部位を与える単量体を加圧下で攪拌しながらラジカル開始剤の存在下乳化重合を行なう方法があげられる。

用いるジヨウ素化合物の代表例としては、たとえば1、

3-ジヨードパーフルオロプロパン、1, 4-ジヨードパーフルオロブタン、1, 3-ジヨード-2-クロロパーフルオロプロパン、1, 5-ジヨード-2, 4-ジクロロパーフルオロペンタン、1, 6-ジヨードパーフルオロヘキサン、1, 8-ジヨードパーフルオロオクタン、1, 12-ジヨードパーフルオロドデカンおよび1, 16-ジヨードパーフルオロヘキサデカン、ジヨードメタン、1, 2-ジヨードエタンである。これらの化合物は単独で使用してもよく、相互に組み合わせて使用することもできる。なかでも、1, 4-ジヨードパーフルオロブタンが好ましい。ジヨウ素化合物の量は、エラストマー性セグメント全重量に対して0.01～1重量%である。

本発明におけるエラストマー性セグメントの製造で使用するラジカル重合開始剤は、従来からフッ素系エラストマーの重合に使用されているものと同じものであってよい。これらの開始剤には有機および無機の過酸化物ならびにアゾ化合物がある。典型的な開始剤として過硫酸塩類、過酸化カーボネート類、過酸化エステル類などがあり、好ましい開始剤として過硫酸アンモニウム（APS）があげられる。APSは単独で使用してもよく、またサルファイト類、亜硫酸塩類のような還元剤と組み合わせて使用することもできる。

乳化重合に使用される乳化剤としては、広範囲なものが使用可能であるが、重合中におこる乳化剤分子への連鎖移動反応を抑制する観点から、フルオロカーボン鎖または、フルオロポリエーテル鎖を有するカルボン酸の塩類が望ましい。乳化剤の使用量は、添加された水の約0.05～2重量%が望ましく、特に0.2～1.5重量%

が望ましい。

本発明で使用するモノマー混合ガスは、カルブ（G. H. Kalb）ら、アドヴァンシーズ・イン・ケミストリー・シリーズ（Advances in Chemistry Series.）129, 13（1973）に記載されるように、爆発性を有するので、重合装置には着火源となるスパークなどが発生しないように工夫する必要がある。また、その意味からは、重合圧力はできる限り低く抑えることが好ましい。

重合圧力は、広い範囲で変化させることができる。一般には、0.5～5 MPaの範囲である。重合圧力は、高い程重合速度は大きくなるため、生産性の向上の観点から、0.8 MPa以上であることが望ましい。

かくしてえられるエラストマー性セグメントは数平均分子量が5,000～750,000、特に20,000～400,000のものが、えられる含フッ素多元セグメント化ポリマー全体へ柔軟性の付与、弾性の付与、機械的物性の付与の点から好ましい。

このようにしてえられるエラストマー性セグメントの末端部分はパーハロ型となっており、非エラストマー性セグメントのブロック共重合の開始点となるヨウ素原子を有している。

ついで、非エラストマー性セグメントのブロック共重合は、エラストマー性セグメントの乳化重合に引き続き、単量体を非エラストマー性セグメント用に変えることにより行なうことができる。

非エラストマー性セグメントの数平均分子量は、1,000～1,200,000、好ましくは3,000～600,000と広い幅で調整できる。

かくしてえられる含フッ素多元セグメント化ポリマー（b-1）は、エラストマー性セグメントの両側に非エラストマー性セグメントが結合したポリマー分子、エラストマー性セグメントの片側に非エラストマー性セグメントが結合したポリマー分子を主体とするものであり、非エラストマー性セグメントが結合していないエラストマー性セグメントのみのポリマー分子は、含フッ素多元セグメント化ポリマー中のセグメントとポリマー分子との合計量に対し20重量%以下、好ましくは10重量%以下である。

本発明の第1のフッ素ゴム組成物は、上述のようにして得られる非パーフルオロフッ素ゴム（a-1）と含フッ素多元セグメント化ポリマー（b-1）とを、ディスパーション状態での混合またはオープンロールなどによるドライブレンドにて任意の割合で混合して得ることができる。

また、成形時の離型性などの改良を目的として、内添型離型剤などの添加剤を、本発明の効果を損なわない範囲で適宜配合することができる。また、後述する架橋方法の種類に応じて、架橋剤を配合することもできる。

かくして得られる本発明の第1のフッ素ゴム組成物においては、含フッ素多元セグメント化ポリマー（b-1）は、特に後述する放射線架橋の効率に劣り、実質的に単独では架橋できないが、架橋サイトをもつ非パーフルオロフッ素ゴム（a-1）を配合することにより、架橋可能な組成物を得ることができる。また、充填材を含まず、さらに後述する放射線架橋を行なう場合には架橋剤も含まないため、非常にクリーンな成形品を得ることができ



る。

つぎに、本発明の第2のフッ素ゴム組成物について説明する。本発明の第2のフッ素ゴム組成物は、非パーフルオロフッ素ゴム（a-1）とエラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントと非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントからなり、エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントの構成単位の90モル%以上がパーハロオレフィンであり、かつ非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントが構成単位として90モル%未満のパーハロオレフィンを含む含フッ素多元セグメント化ポリマー（b-2）とからなる。

非パーフルオロフッ素ゴム（a-1）としては、前述した第1のフッ素ゴム組成物の場合と同じでよい。

つぎに、含フッ素多元セグメント化ポリマー（b-2）について説明する。

この場合のエラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントは、前記含フッ素多元セグメント化ポリマー（b-1）について説明したものと同一でよい。

非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントは結晶融点が150℃以上、好ましくは200～360℃のポリマー鎖である。

非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントの構成単位としては、ビニリデンフルオリド、フッ化ビニル、トリフルオロエチレン、一般式（7）：



（式中、XはHまたはF、qは1～10の整数）で表される化合物、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)_2$ などの部分フッ素化オレフィンなどがあげられる。

また、これらの単量体と共重合可能なエチレン、プロピレン、塩化ビニル、ビニルエーテル、カルボン酸ビニルエステル、アクリル酸などの単量体も共重合成分として用いることができる。

また、含フッ素多元セグメント化ポリマー（b-2）は含フッ素多元セグメント化ポリマー（b-1）と同様にして製造することができる。

本発明の第2のフッ素ゴム組成物は、前記非パーフルオロフッ素ゴム（a-1）と含フッ素多元セグメント化ポリマー（b-2）とから、第1のフッ素ゴム組成物と同様にして得られる。

この場合、前述した添加剤を、本発明の効果を損なわない範囲で適宜配合することができ、後述する架橋方法の種類に応じて、架橋剤を配合することもできる。

前記含フッ素多元セグメント化ポリマー（b-2）は、その組成に起因して、特に後述する放射線架橋の効率が変動する。しかし、本発明の第2のフッ素ゴム組成物においては、特に放射線架橋の効率のよい非パーフルオロフッ素ゴム（a-1）を配合することにより、架橋効率が改善される。また、充填材を含まず、特に後述する放射線架橋を行なう場合には架橋剤も含まないため、非常にクリーンな成形品を得ることができる。

つぎに、本発明の第3のフッ素ゴム組成物について説明する。本発明の第3のフッ素ゴム組成物は、パーフルオロフッ素ゴム（a-2）とエラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントと非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントからなり、エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントが構成単位として90モル%未満のパ

ーハロオレフィンを含み、かつ非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントの構成単位の90モル%以上がパーハロオレフィンであるかまたは構成単位として90モル%未満のパーハロオレフィンを含む含フッ素多元セグメント化ポリマー（b-3）とからなる。

パーフルオロフッ素ゴム（a-2）とは、テトラフルオロエチレン45～90モル%、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）10～50モル%および架橋部位を与える単量体0～5モル%からなる含フッ素弾性単量体である。

この場合のパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）としては、たとえばパーフルオロ（メチルビニルエーテル）、パーフルオロ（プロピルビニルエーテル）などがあげられ、これらをそれぞれ単独で、または本発明の効果を損なわない範囲で任意に組合わせて用いることができる。

また、架橋部位を与える単量体としては、たとえばビニリデンフルオリド、 $CX_2 = CX - R_fCHRI$ 、 $CF_2 = CFO(CF_2CF(CF_3))_m - O - (CF_2)_n - CN$ などがあげられ、これらをそれぞれ単独で、または本発明の効果を損なわない範囲で任意に組合わせて用いることができる。

パーフルオロフッ素ゴム（a-2）は、常法により製造することができる。

かかるパーフルオロフッ素ゴム（a-2）の具体例としては、WO 97/24381パンフレット、特公昭61-57324号公報、特公平4-81608号公報、特公平5-13961号公報などに記載されているフッ

素ゴムなどがあげられる。

つぎに、含フッ素多元セグメント化ポリマー（b-3）について説明する。含フッ素多元セグメント化ポリマー（b-3）におけるエラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントはガラス転移点が25℃以下、好ましくは0℃以下のポリマー鎖である。

また、エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントは構成単位として90モル%未満のパーハロオレフィンを含む。この場合のパーハロオレフィン以外の構成単位としては、前記非パーフルオロフッ素ゴム（a-1）のビニリデンフルオライド系フッ素ゴムについて説明したものと同一でよい。

含フッ素多元セグメント化ポリマー（b-3）における非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントは、前述した含フッ素多元セグメント化ポリマー（b-1）または（b-2）における非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントと同じでよい。特に（b-2）における非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントと同じでよい。

また、含フッ素多元セグメント化ポリマー（b-3）は、エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメント40～95重量%および非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメント5～60重量%からなる。

かかる含フッ素多元セグメント化ポリマー（b-3）は含フッ素多元セグメント化ポリマー（b-1）および（b-2）と同様にして製造することができる。

含フッ素多元セグメント化ポリマー（b-3）の具体例としては、たとえばダイキン工業（株）製のダイエル

サーモ T-530、T-550、T-630、セントラル硝子（株）製のセフラルソフトなどがあげられる。

本発明の第3のフッ素ゴム組成物は、前記パーフルオロフッ素ゴム（a-2）と含フッ素多元セグメント化ポリマー（b-3）とから、第1および第2のフッ素ゴム組成物と同様にして得られる。

また、前述した添加剤を、本発明の効果を損なわない範囲で適宜配合することができ、後述する架橋方法の種類に応じて、架橋剤を配合することもできる。

前記パーフルオロフッ素ゴム（a-2）は、特に放射線架橋の効率に劣り、単独では、成形後に形状を保持することができず、実質的に架橋できない。しかし、本発明の第3のフッ素ゴム組成物においては、特に放射線架橋の効率のよい含フッ素多元セグメント化ポリマー（b-3）を配合することにより、成形後の形状保持性に優れ、架橋効率が改善される。また、充填材を含まず、特に後述する放射線架橋を行なう場合には架橋剤も含まないため、非常にクリーンな成形品を得ることができる。

つぎに、本発明の第4のフッ素ゴム組成物について説明する。本発明の第4のフッ素ゴム組成物は、パーフルオロフッ素ゴム（a-2）とエラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントと非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントからなり、エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントおよび非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントの構成単位の90モル%以上がそれぞれパーハロオレフィンである含フッ素多元セグメント化ポリマー（b-1）とからなる。

パーフルオロフッ素ゴム（a-2）および含フッ素多

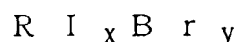
元セグメント化ポリマー（b-1）は、前述したものと  
同じでよい。

本発明の第4のフッ素ゴム組成物は、前記パーフルオ  
ロフッ素ゴム（a-2）と含フッ素多元セグメント化ポ  
リマー（b-1）とから、第1～第3のフッ素ゴム組成  
物と同様にして得られる。

この場合、前述した添加剤を、本発明の効果を損なわ  
ない範囲で適宜配合することができ、後述する架橋方法  
の種類に応じて、架橋剤を配合することもできる。

前記パーフルオロフッ素ゴム（a-2）と前記含フッ  
素多元セグメント化ポリマー（b-1）は、ともに放射  
線架橋の効率に劣り実質的に放射線架橋できない。した  
がって、架橋させる場合は、少なくとも一方のゴムにパ  
ーオキサイド架橋が可能となるよう架橋部位を導入し、  
パーオキサイド架橋しなければならない。

架橋部位を導入したフッ素ゴムとして、ポリマーの末  
端にヨウ素または臭素が導入されたフッ素ゴムが好適で  
ある。このフッ素ゴムは、重合によって製造する際に、  
一般式（1）：



（式中、Rは炭素数1～16の飽和もしくは不飽和のフ  
ルオロ炭化水素基またはクロロフルオロ炭化水素基、ま  
たは炭素数1～3の炭化水素基、xおよびyはそれぞれ  
0～2の整数であり、かつ $1 \leq x + y \leq 2$ ）で表される  
化合物を存在させることによって得られる。このように  
して導入されるヨウ素または臭素が架橋点として機能す  
る。

式（1）で表される化合物としては、たとえば1，3

ー ジョードパーフルオロプロパン、1, 3-ジョードー  
 2-クロロパーフルオロプロパン、1, 4-ジョードパ  
 ーフルオロブタン、1, 5-ジョードー2, 4-ジクロ  
 ロパーフルオロペンタン、1, 6-ジョードパーフルオ  
 ロヘキサン、1, 8-ジョードパーフルオロオクタン、  
 1, 12-ジョードパーフルオロドデカン、1, 16-  
 ジョードパーフルオロヘキサデカン、ジョードメタン、  
 1, 2-ジョードエタン、1, 3-ジョードー $n$ -プロ  
 パン、 $\text{CF}_2\text{Br}_2$ 、 $\text{BrCF}_2\text{CF}_2\text{Br}$ 、 $\text{CF}_3\text{CFBr}$   
 $\text{CF}_2\text{Br}$ 、 $\text{CFClBr}_2$ 、 $\text{BrCF}_2\text{CFClBr}$ 、 $\text{CFBrClCFClBr}$ 、 $\text{BrCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{Br}$ 、 $\text{BrCF}_2\text{CFBrOCF}_3$ 、1-ブロモ-2-ヨードパー  
 フルオロエタン、1-ブロモ-3-ヨードパーフルオロ  
 プロパン、1-ブロモ-4-ヨードパーフルオロブタン、  
 2-ブロモ-3-ヨードパーフルオロブタン、3-ブロ  
 モ-4-ヨードパーフルオロブテン-1、2-ブロモ-  
 4-ヨードパーフルオロブテン-1、ベンゼンのモノヨ  
 ードモノブロモ置換体、ジョードモノブロモ置換体、な  
 らびに(2-ヨードエチル)および(2-ブロモエチル)  
 置換体などがあげられる。

これらのなかでも、重合反応性、架橋反応性、入手容  
 易性などの点から、1, 4-ジョードパーフルオロブタ  
 ン、ジョードメタンなどを用いるのが好ましい。式(1)  
 で表される化合物の添加量としては、得られるフッ素ゴ  
 ムの全重量の0.0001~5重量%であればよく、さ  
 らに、0.01~1重量%であるのが好ましい。

架橋部位を導入する他の方法としては、架橋部位を与  
 える単量体を少量、共重合する方法がある。

このような単量体としては、特公平 5-63482 号公報、特開平 7-316234 号公報に記載されているようなパーフルオロ(6, 6-ジヒドロ-6-ヨード-3-オキサー-1-ヘキセン)やパーフルオロ(5-ヨード-3-オキサー-1-ペンテン)などのヨウ素含有単量体、特開平 4-505341 号公報に記載されている臭素含有単量体、特開平 4-505345 号公報、特開平 5-500070 号公報に記載されているようなニトリル基含有単量体などが好適である。

つぎに、本発明の第 5 のフッ素ゴム組成物について説明する。本発明の第 5 のフッ素ゴム組成物は、パーフルオロフッ素ゴム(a-2)とエラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントと非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントの構成単位の 90 モル % 以上がパーハロオレフィンであり、非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントが構成単位として 90 モル % 未満のパーハロオレフィンを含む含フッ素多元セグメント化ポリマー(b-2)とからなる。

パーフルオロフッ素ゴム(a-2)および含フッ素多元セグメント化ポリマー(b-2)は、前述したものと同じでよい。

本発明の第 5 のフッ素ゴム組成物は、前記パーフルオロフッ素ゴム(a-2)と含フッ素多元セグメント化ポリマー(b-2)とから、第 1 ～ 第 4 のフッ素ゴム組成物と同様にして得られる。

また、前述した添加剤を、本発明の効果を損なわない範囲で適宜配合することができ、後述する架橋方法の種



類に応じて、架橋剤を配合することもできる。

前記パーフルオロフッ素ゴム（a-2）は、特に放射線架橋の効率に劣り、単独では、成形後に形状を保持することができず、実質的に架橋できない。しかし、本発明の第5のフッ素ゴム組成物においては、特に放射線架橋の効率のよい含フッ素多元セグメント化ポリマー（b-2）を配合することにより、成形後の形状保持性に優れ、架橋効率および機械的特性が改善される。また、充填材を含まず、特に後述する放射線架橋を行なう場合には架橋剤も含まないため、非常にクリーンな成形品を得ることができる。

本発明の第1～第5のフッ素ゴム組成物は、充填材を含まないことから透明性に優れ、熱可塑性フッ素ゴム（b）の組成、分子量を適宜選択することにより硬さを調整することができる。また、熱可塑性フッ素ゴム（b）を配合することにより、未架橋状態でも形状保持性を有し、そのまま成形品に加工することができる。この場合、架橋させることによってさらに機械的特性を向上させることができ、高純度で高性能のシール材を得ることもできる。また、熱可塑性フッ素ゴム（b）の配合割合を適宜選択することによっても硬さを調整することができる。

すなわち、本発明の第1～第5のフッ素ゴム組成物は、常法によりたとえばシール材、チューブ、シートなどの形状に成形することができる。すなわち、本発明は、第1～第5のフッ素ゴム組成物からなるシール材、チューブ、シートなどの形状を有する成形品にも関する。

特に、本発明の第1～第5のフッ素ゴム組成物はクリーン化の妨げとなる充填材を必須成分としないため、透

明性に優れ、前記シール材は半導体製造装置に好適に用いることができる。よって、本発明は、前記シール材を組み込んでなる半導体製造装置にも関する。半導体製造装置としては、たとえばエッチング装置、洗浄装置、露光装置、研磨装置、成膜装置、拡散・イオン注入装置などがあげられる。

具体的には次のような半導体製造装置に組み込んで用いることができる。

(1) エッチング装置

ドライエッチング装置

プラズマエッチング装置

反応性イオンエッチング装置

反応性イオンビームエッチング装置

スパッタエッチング装置

イオンビームエッチング装置

ウェットエッチング装置

アッシング装置

(2) 洗浄装置

乾式エッチング洗浄装置

UV/O<sub>3</sub>洗浄装置

イオンビーム洗浄装置

レーザービーム洗浄装置

プラズマ洗浄装置

ガスエッチング洗浄装置

抽出洗浄装置

ソックスレー抽出洗浄装置

高温高圧抽出洗浄装置

マイクロウェーブ抽出洗浄装置

## 超臨界抽出洗浄装置

## (3) 露光装置

ステッパー

コータ・デベロッパ

## (4) 研磨装置

CMP装置

## (5) 成膜装置

CVD装置

スパッタリング装置

## (6) 拡散・イオン注入装置

酸化拡散装置

イオン注入装置

ここで、本発明の第1～第5のフッ素ゴム組成物は、十分な硬さを有することから、架橋させなくとも前記成形品の形状を保持し得るが、常法で架橋させることによって、さらに硬さを向上させることができる。

架橋させる方法としては、(1) パーオキサイド架橋および(2) 放射線架橋(前記第4のフッ素ゴム組成物は除く)の2種類があげられる。

## (1) パーオキサイド架橋

パーオキサイド架橋において用いる架橋剤は、熱や酸化還元系の存在下で容易にパーオキシラジカルを発生し得る有機過酸化物であればよく、具体的には、たとえば1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサン、2, 5-ジメチルヘキサン-2, 5-ジヒドロパーオキサイド、ジ-t-ブチルパーオキサイド、t-ブチルクミルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、 $\alpha$ ,  $\alpha$ -ビス(t-ブチルパーオ

キシ) - p - ジイソプロピルベンゼン、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジ ( t - ブチルパーオキシ) ヘキサン、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジ ( t - ブチルパーオキシ) - ヘキシシン - 3、ベンゾイルパーオキサイド、t - ブチルパーオキシベンゼン、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジ (ベンゾイルパーオキシ) ヘキサン、t - ブチルパーオキシマレイン酸、t - ブチルパーオキシイソプロピルカーボネートなどをあげることができる。なかでも、好ましいものは、ジアルキルタイプのものである。さらに、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジ ( t - ブチルパーオキシ) ヘキサンが特に好ましい。一般に活性 - O - O - の量、分解温度などを考慮して有機過酸化物の種類並びに使用量が選ばれる。

またこの場合に用いることのできる架橋助剤としては、パーオキシラジカルとポリマーラジカルに対して反応活性を有する化合物であればよく、たとえば  $\text{CH}_2=\text{CH}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}-$  などの官能基を有する多官能性化合物があげられる。具体的には、たとえばトリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート (T A I C)、トリアクリルホルマール、トリアリルトリメリテート、N, N' - n - フェニレンビスマレイミド、ジプロパギルテレフタレート、ジアリルフタレート、テトラアリルテレフタレートアミド、トリアリルホスフェート、ビスマレイミド、フッ素化トリアリルイソシアヌレート (1, 3, 5 - トリス (2, 3, 3 - トリフルオロ - 2 - プロペニル) - 1, 3, 5 - トリアジン 2, 4, 6 - トリオン) などがあげられる。

## (2) 放射線架橋

この架橋方法を用いる場合、放射線架橋用配合剤として、たとえば前記パーオキサイド架橋において用いる架橋助剤と同じ化合物などを配合してもよい。配合する場合はポリマー 100 重量部に対して 0.1 ~ 10 重量部が好ましく、特に 0.3 ~ 5 重量部が好ましい。

また、放射線架橋の場合は、フッ素ゴム組成物を所望する形状に成形した後に、成形品に浸透するのに十分な高エネルギーを有する電離性放射線、たとえば X 線、ガンマ線、電子線、陽子線、重陽子線、 $\alpha$  線、 $\beta$  線などを照射する。この場合の照射量は、0.1 ~ 50 Mrad であればよい。また、照射温度は、-20 ~ 100℃ であればよい。照射雰囲気は、空気、チッ素、アルゴン、ヘリウムの存在下でもよく、真空下であってもよいが、成形品表面の酸化劣化防止という点から、不活性ガスであるチッ素、アルゴン、ヘリウムの存在下であるのが好ましく、さらに、真空下であるのが特に好ましい。

なお、電離性放射線装置としては、従来から用いられているものを使用することができる。

かくして架橋して得られる本発明の第 1 ~ 第 5 のフッ素ゴム組成物からなる成形品は、フッ素ゴムのもつ耐熱性、耐薬品性、耐溶剤性、耐油性、耐摩耗性、シール性に加え、透明性、クリーン性に優れる。

以下に、実施例を用いて本発明を説明するが、本発明はこれらのみに制限されるものではない。

実施例 1 ~ 3 (第 3 のフッ素ゴム組成物)

パーフルオロフッ素ゴム (a-2) として TFE 60 モル % / PMVE 40 モル % / I ( $\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}$ )<sub>m</sub> ( $\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}$ )<sub>n</sub>  $\text{CF}=\text{CF}_2$  (式中、m は

1 ～ 5 の整数、n は 0 ～ 3 の整数) 0.3 モル % からなるもの、含フッ素多元セグメント化ポリマー (b-3) として VdF 50 モル % / HFP 30 モル % / TFE 20 モル % からなるエラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメント 75 wt % と、エチレン 42 モル % / TFE 50 モル % / HFP 8 モル % からなる非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメント 25 wt % とからなるエラストマーを用い、室温下、8 インチのオープンロールによるドライブレンドにて本発明の第 3 のフッ素ゴム組成物を得た。

ついで、ヒートプレスを用いて 240 °C にて成形後、室温に冷却し、試験用サンプルシートを作製し、JIS K 6301 に準じて 100 % 引張応力 (M100)、引張強さ (TS)、伸び (EL)、硬さ (HS) を測定した。

また、試験用サンプルをチッ素雰囲気下、室温下、ガンマ線を 100 KGr 照射することで架橋させた後に同様の測定を行なった。結果を表 1 に示す。

#### 比較例 1

表 1 に示す配合割合に変更したほかは、実施例 1 と同様にして比較フッ素ゴム組成物を得、測定を行なった。結果を表 1 に示す。

表 1

	実 施 例			比較例 1
	1	2	3	
パ...ポリプロピレン (a-2)	50	67	80	100
含フッ素多元素エポキシ樹脂 (b-3)	50	33	20	0
常態 (非架橋)				
100% 引張応力 (kgf/cm <sup>2</sup> ) (M100)	16	16	15	14
引張強さ (kgf/cm <sup>2</sup> ) (TS)	46	38	32	28
伸び (%) (EL)	600	640	670	750
硬さ (JIS, A) (HS)	64	64	64	64
常態 (放射線架橋後、100kGr、窒素中)				
100% 引張応力 (kgf/cm <sup>2</sup> ) (M100)	22	19	16	14
引張強さ (kgf/cm <sup>2</sup> ) (TS)	135	114	78	30
伸び (%) (EL)	320	400	400	750
硬さ (JIS, A) (HS)	68	67	64	64

表 1 より、パーフルオロフッ素ゴム (a-2) のみの場合は、架橋前後の物性に变化がなく、架橋していないことがわかる (比較例 1)。また、実施例 1 ~ 3 より、架橋後に引張応力、引張強さ、硬さの上昇と伸びの低下が認められ、本発明のフッ素ゴム組成物が、シール材として非常に好適であることがわかる。

実施例 4 ~ 11 (第 4 のフッ素ゴム組成物)

パーフルオロフッ素ゴム (a-2) として T F E 60 モル % / P M V E 40 モル % からなり、架橋部位を与える単量体  $\text{I C H}_2 \text{C F}_2 \text{C F}_2 \text{O C F} = \text{C F}_2$  に由来するヨウ素含量が 0.30 重量 % であるエラストマー、含フッ素多元セグメント化ポリマー (b-1) としては以下のものを用いた。

- ① S S (M w) = 25000、H S (モル %) = 18、  
H S は P T F E
- ② S S (M w) = 25000、H S (モル %) = 32、  
H S は P T F E
- ③ S S (M w) = 25000、H S (モル %) = 50、  
H S は P T F E
- ④ S S (M w) = 25000、H S (モル %) = 21、  
H S は P F A、C<sub>3</sub>V E (モル %) = 5.7
- ⑤ S S (M w) = 25000、H S (モル %) = 19、  
H S は P F A、C<sub>3</sub>V E (モル %) = 2.6
- ⑥ S S (M w) = 25000、H S (モル %) = 20、  
H S は P F A、C<sub>3</sub>V E (モル %) = 0.8
- ⑦ S S (M w) = 50000、H S (モル %) = 22、  
H S は P F A、C<sub>3</sub>V E (モル %) = 4.8

なお、S S はソフト (エラストマー性) セグメント、



H S はハード（非エラストマー性）セグメントを示す。

表 2 および表 3 に示す配合割合で、水冷下ゴムロール上にて順次加えて混練し、そのまま一昼夜放置し、熟成させた加硫用組成物を再分散性を高めるための再練りを行なってから分出しを行ない、所定形状に裁断後金型に入れて 160℃にて 10 分間プレス加硫（架橋）し、厚さ 2 mm のシートとオリング（P-24）に成形した。ついで電気炉内において 180℃で 4 時間処理し、オープン加硫（架橋）を完了させた。

かくして得られたゴムシートとオリングについて常態物性と圧縮永久歪（C S）とを測定した（J I S K 6301 による）。また各加硫用組成物について J S R 型キュラストメーター II 型により 160℃での加硫曲線を求め最低粘度（M L）、加硫度（M H）、誘導時間（T 10）、最適加硫時間（T 90）を求めた。

結果を表 2 および表 3 に示す。

#### 比較例 2 ～ 7

表 2 および表 3 に示す配合割合に変更したほかは、実施例 4 と同様にして比較フッ素ゴム組成物を得、測定を行なった。結果を表 2 に示す。

表 2

		実 施 例							比 較 例	
		4	5	6	7	8	2	3		
配 合 割 合 ( 部 )	パーフルオロフッ素ゴム (a-2)	50	50	74	50	70	100	100		
	含フッ素多元セグメント化 ポリマー (b-1)	①	50	-	-	-	-	-		
		②	-	50	36	-	-	-		
		③	-	-	-	50	30	-		
	架橋剤 (2,5ジメチル-2,5ジ (t-ブチルパーオキシ) ヘキサシ (日本油脂 (株) 製のパーヘキサ25B)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5		
	架橋助剤 (TAIC)	1	1	1	1	1	1	1		
	充填材 (低分子量PTFE)	-	-	-	-	-	0	10		
	加 硫 性 (℃)	ML (kg・f)	0.21	0.48	0.26	0.80	0.35	0.09	0.12	
		MH (kg・f)	6.08	6.95	6.26	6.80	5.45	8.0	5.9	
		T10 (分間)	0.9	1.0	1.2	0.8	0.8	0.7	0.6	
T90 (分間)		2.0	2.5	2.3	2.8	2.0	1.5	1.3		
常 態 物 性	M100 (kg・f/cm <sup>2</sup> )	28	38	29	112	39	16	23		
	TS (kg・f/cm <sup>2</sup> )	168	213	206	180	192	198	134		
	EL (%)	220	220	220	160	220	220	220		
	IIS (JIS A)	69	74	71	83	72	60	65		
	CS (200℃、70時間、25%正縮)	39	44	36	50	34	18	20		
測 定 結 果										

表 3

配合割合 (部)	比較例 4	実施例 9	比較例 5	実施例 10	比較例 6	実施例 11	比較例 7
パーフルオロフッ素ゴム (a-2)	0	50	0	50	0	50	0
④	100	50	-	-	-	-	-
⑤	-	-	100	50	-	-	-
⑥	-	-	-	-	100	50	-
⑦	-	-	-	-	-	-	100
架橋剤 (パーヘキササ25B)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
架橋助剤 (TAIC)	1	1	1	1	1	1	1
充填材 (低分子量 PTFE)	-	-	-	-	-	-	-
ML (kg・f)	0.02	0.03	0.15	0.08	0.34	0.12	0.47
MH (kg・f)	5.00	4.80	6.05	5.03	6.40	5.70	5.07
T10 (分間)	1.0	0.9	1.0	0.9	1.0	0.8	1.0
T90 (分間)	2.2	2.1	2.3	2.0	2.2	2.2	4.0
M100	30	20	35	22	41	28	35
TS	169	151	185	171	199	182	233
EL	210	210	210	220	200	210	240
HS	70	66	72	66	73	67	73
CS	63	42	59	46	47	34	59
測定結果							
加硫性 (°C)							
常態物性							

表 2 および表 3 より、含フッ素多元セグメント化されたポリマーは、単独またはフッ素ゴムとブレンドした場合においても、非常に優れた機械的性質を有し、ブレンドによる硬度調整も可能であるということがわかる。

#### 産業上の利用可能性

本発明によれば、充填材を使用せずに、クリーンな半導体製造装置用シール材を提供し得るフッ素ゴム組成物を得ることができる。

## 請求の範囲

1. (a-1) 非パーフルオロフッ素ゴムと  
(b-1) エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントと非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントからなり、エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントおよび非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントの構成単位の90モル%以上がそれぞれパーハロオレフィンである含フッ素多元セグメント化ポリマーとを含むフッ素ゴム組成物。
2. (a-1) 非パーフルオロフッ素ゴムと  
(b-2) エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントと非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントからなり、エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントの構成単位の90モル%以上がパーハロオレフィンであり、かつ非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントが構成単位として90モル%未満のパーハロオレフィンを含む含フッ素多元セグメント化ポリマーとを含むフッ素ゴム組成物。
3. 非パーフルオロフッ素ゴム(a-1)が、ビニリデンフルオライド系フッ素ゴム、テトラフルオロエチレン/プロピレン系フッ素ゴム、フルオロシリコーン系フッ素ゴム、またはフルオロホスファゼン系フッ素ゴムである請求の範囲第1項または第2項記載のフッ素ゴム組成物。
4. (a-2) パーフルオロフッ素ゴムと  
(b-3) エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントと非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメント

からなり、エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントが構成単位として90モル%未満のパーハロオレフィンを含み、かつ非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントの構成単位の90モル%以上がパーハロオレフィンであるかまたは構成単位として90モル%未満のパーハロオレフィンを含む含フッ素多元セグメント化ポリマーとを含むフッ素ゴム組成物。

5. (a-2) パーフルオロフッ素ゴムと

(b-1) エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントと非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントからなり、エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントおよび非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントの構成単位の90モル%以上がそれぞれパーハロオレフィンである含フッ素多元セグメント化ポリマーとを含むフッ素ゴム組成物。

6. (a-2) パーフルオロフッ素ゴムと

(b-2) エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントと非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントからなり、エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントの構成単位の90モル%以上がパーハロオレフィンであり、非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントが構成単位として90モル%未満のパーハロオレフィンを含む含フッ素多元セグメント化ポリマーとを含むフッ素ゴム組成物。

7. パーフルオロフッ素ゴム(a-2)が、テトラフルオロエチレン45～90モル%、パーフルオロアルキルビニルエーテル10～50モル%および架橋部位を与える単量体0～5モル%を含む含フッ素弾性共重合

体である請求の範囲第4項～第6項のいずれかに記載のフッ素ゴム組成物。

8. 請求の範囲第1項～第7項のいずれかに記載のフッ素ゴム組成物からなる成形品。
9. シール材またはチューブの形状を有する請求の範囲第8項に記載の成形品。
10. 請求の範囲第9項に記載のシール材を組み込んでなる半導体製造装置。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/03792

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>6</sup> C08L27/12, C08L51/06, C09K3/10, H01L21/205, G03F7/032,  
H01L21/30, H01L21/304

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>6</sup> C08L27/12, C08L51/06, C09K3/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI (DIALOG), "IPC C08L27/12" and IPC C08L51/06" in the abstract

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 59-068363, A (Daikin Industries, Ltd.), 18 April, 1984 (18. 04. 84), Claims ; page 1, lower right column, lines 7 to 12 ; page 2, upper right column, line 7 to lower left column, line 11 ; page 3, upper left column, line 14 to upper right column, line 12 & EP, 105433, A1	1-9
A	JP, 02-258324, A (Mitsubishi Cable Industries, Ltd.), 19 October, 1990 (19. 10. 90), Claims ; page 2, upper right column, line 18 to upper left column, line 13 (Family: none)	1-10
A	JP, 04-001253, A (Central Glass Co., Ltd.), 6 January, 1992 (06. 01. 92), Claims ; page 2, lower right column, line 14 to page 3, upper left column, line 16 (Family: none)	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not  
considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"I" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is  
cited to establish the publication date of another citation or other  
special reason (as specified)"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other  
means"P" document published prior to the international filing date but later than  
the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority  
date and not in conflict with the application but cited to understand  
the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
considered novel or cannot be considered to involve an inventive step  
when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
considered to involve an inventive step when the document is  
combined with one or more other such documents, such combination  
being obvious to a person skilled in the art

"&amp;"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
12 October, 1999 (12. 10. 99)Date of mailing of the international search report  
19 October, 1999 (19. 10. 99)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/03792

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 03-156806, A (Hitachi Cable, Ltd.), 4 July, 1991 (04. 07. 91), Claims ; page 2, lower right column, line 14 to page 3, upper left column, line 16 (Family: none)	1-10

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>8</sup> C08L 27/12, C08L 51/06, C09K 3/10, H01L 21/205, G03F 7/032, H01L21/30, H01L 21/304

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>8</sup> C08L 27/12, C08L 51/06, C09K 3/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI (DIALOG) アブストラクト中の "IPC C08L 27/12" と "IPC C08L 51/06"

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 59-068363, A (ダイキン工業株式会社) 18. 4月1984 (18. 04. 84), 特許請求の範囲、第1頁右下欄7行目~12行目、第2頁右上欄7行目~左下欄11行目、第3頁左上欄14行目~右上欄12行目 & EP105433, A1	1~9
A	JP, 02-258324, A (三菱電線工業株式会社) 19. 10月1990 (19. 10. 90), 特許請求の範囲、第2頁右上欄18行目~左上欄13行目 (ファミリー無し)	1~10
A	JP, 04-001253, A (セントラル硝子株式会社) 6. 1月1992 (06. 01. 92), 特許請求の範囲、第2頁右下欄14行目~第3頁左上欄16行目	1~10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12. 10. 11

国際調査報告の発送日

19. 10. 99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

原田隆興

印

4 J

9843

電話番号 03-3581-1101 内線 3495

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	(ファミリー無し) JP, 03-156806, A (日立電線株式会社) 4. 7月1991 (04. 07. 91), 特許請求 の範囲、第2頁右下欄14行目～第3頁左上欄16行目 (ファミリー無し)	1～10

